Untersuchungen

über die

Reststrahl-Reflexionsbande

von

Kaliumbromid (K Br).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Johann Wolfgang Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

Hermann Muth

aus Bad Vilbel.

1941

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Czerny.

2. Gutachter: Prof. Dr. E. Madelung.

Tag der mündlichen Prüfung:

23. September 1940.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

in Dankbarkeit

zugeeignet.

A. Einleitung.

1. Die Alkalihalogenide in der Ultrarotforschung.
2. Begründung und Einordnung der vorliegenden Untersuchungen.

B. Apparatur.

1. Das Empfangsinstrument.
2. Der Aufbau der Apparatur.

C. Die Messungen und ihre Ergebnisse.

D. Besprechung der Ergebnisse.

A. Einleitung.

1. Die Alkalihalogenide in der Ultrarotforschung.

Die Kristalle der Alkalihalogenide spielen in der Ultrarotforschung aus verschiedenen Gründen eine große Rolle.

Sie zeigen zwei verschiedene Gruppen von Eigenschwingungen, von denen eine dem ultraroten Teil des elektromagnetischen Spektrums angehört (zum größten Teil dem Gebiet oberhalb 20 μ), während die zweite im Ultravioletten liegt. Es fiel somit der Ultrarotforschung die natürliche Aufgabe zu, die für die Kristalle charakteristischen Frequenzen dieser Eigenschwingungen, soweit sie dem ultraroten Spektralbereich angehören, zu bestimmen, da ihre Kenntnis bei Untersuchungen über den Aufbau der betreffenden Kristalle von großer Bedeutung ist. Zudem haben gerade die Alkalihalogenidkristalle für die Erforschung der Elektronenleitung und der photochemischen Vorgänge besonders einfache Verhältnisse ergeben, so daß auch von diesem Gesichtspunkte aus eine genaue Kenntnis ihrer optischen Eigenschaften, die bekanntlich durch den Brechungsexponenten n und den Extinktionskoeffizienten k gekennzeichnet sind, sehr erwünscht ist.

In einer im Jahre 1932 erschienenen Arbeit haben ferner Czerny und Schottky[1]*) auf die Bedeutung der ultraroten Eigenschwingungen gewisser Stoffe für ihre dielektrischen Verluste hingewiesen. Speziell das Verhalten des Alkalihalogenids NaCl im Ultraroten war bis zum Erscheinen dieser Arbeit genügend experimentell und theoretisch geklärt, so daß es möglich war, für dieses Dielektrikum zu zeigen, daß die ultraroten Absorptionsgebiete sich bis in den Bereich der kurzen Hertzschen Wellen bemerkbar machen. Sie bewirken dort eine Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme, die dann wenigstens für einen Teil des sogenannten „dielektrischen Verlustes" maßgebend ist.

Ein möglichst vollständiges Material über den Verlauf von n und k für recht viele dieser Kristalle der Alkalihalogenide zu sammeln, war und ist somit ebenfalls eine Aufgabe der ultraroten Forschung.

Aus der klassischen Dispersionstheorie ist bekannt, daß diese beiden optischen Konstanten sich stark ändern, wenn man sich im Spektrum einer solchen „Eigenschwingung" nähert. Licht, oder exakter ausgedrückt, elektro-

*) Das Literaturverzeichnis befindet sich am Ende der Arbeit.

magnetische Strahlung, deren Schwingungszahl mit der einer solchen Eigenfrequenz übereinstimmt, wird sehr stark selektiv absorbiert und demgemäß muß an dieser Stelle (oder wenigstens in der Nähe dieser Stelle), auch ein hohes Reflexionsvermögen auftreten, d. h. die betreffende Substanz reflektiert hier metallisch. Rubens hat für diesen von einer Substanz metallisch reflektierten ultraroten Wellenlängenbereich die Bezeichnung „Reststrahlen" eingeführt.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß es auch für die weitere Entwicklung der Ultrarottechnik selbst von großer Wichtigkeit war, das Verhalten der Alkalihalogenidkristalle bezüglich Absorption und insbesondere auch Reflexion im Bereiche des ultraroten Spektrums genau zu verfolgen. Man konnte erwarten, in ihnen brauchbare Filter und Reflexionsplatten zur Aussonderung gewisser Spektralbereiche im Ultraroten, oder auch Material für Klappen zum Ein- und Ausschalten der zu untersuchenden Strahlung zu erhalten.

Besonders aber das hohe, metallische Reflexionsvermögen im Bereich dieser Resonanzstellen sollte von allergrößter Bedeutung für die Ultrarotforschung werden. Heinrich Rubens begründete hierauf seine „Reststrahlenmethode", mit deren Hilfe der erste entscheidende Vorstoß in das langwellige Ultrarot gelang. Auf Grund dieser Methode konnte er zusammen mit seinen Mitarbeitern in zahlreichen Arbeiten, die als klassisch für die Ultrarotforschung bezeichnet werden können, wenigstens einen Ueberblick geben über das Verhalten zahlreicher Substanzen (darunter insbesondere auch vieler Alkalihalogenide) im langwelligen Ultrarot. Auf diese „Reststrahlenmethode" wird weiter unten noch näher eingegangen.

Aber auch für die Verbesserung und Weiterentwicklung der verschiedenen theoretischen Arbeiten, die über die Dynamik der Kristallgitter vorlagen, war ein genaues Wissen um die Lage der ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle unbedingt erforderlich. Auf Grund der von Madelung[2]) begründeten Auffassung über den Aufbau des Kristallgitters aus Ionen, („Ionengitter") hat schon frühzeitig Born[3]) eine theoretische Behandlung der Schwingungen der Bausteine der Kristalle gegeneinander vorgenommen. Die verschiedenen Gittertypen sind dieser Theorie gegenüber prinzipiell gleichwertig, da sie sich nicht streng von einander scheiden lassen, denn es gilt für sie ein gemeinsames Aufbauprinzip.

Die ultraroten Eigenfrequenzen der „Ionenkristalle" (z. B. NaCl, KCl, KBr, CaF_2 usw.) werden nach der Bornschen Theorie erklärt, durch die gegenseitigen Schwingungen des Halogenionengitters gegen das Metallionengitter. Die einfallende Strahlung befindet sich hierbei in Resonanz mit einer bestimmten Normalschwingung des Gitters, eben der, bei welcher die positiven Ionen als starres Gebilde gegen die negativen Ionen, ebenfalls

als starres Gebilde, schwingen. Diese Normalschwingung wird auch oft als „Grenzschwingung" bezeichnet, da sie die höchste Eigenfrequenz unter allen darstellt. Wenn die Wellenlänge der ankommenden elektromagnetischen Welle in dem Bereich des langwelligen Ultrarot liegt, ist sie außerordentlich groß, verglichen mit der Gitterkonstanten des betreffenden Kristalls (um den Faktor $\sim 10^5$). Das elektrische Feld der Lichtwelle kann dann praktisch als homogen angesehen werden. Die Rechnung ergibt in diesem Falle, daß nur diese „Grenzschwingung" angeregt werden kann.

Um nun die auf Grund dieser Ueberlegungen erhaltenen theoretischen Ergebnisse experimentell prüfen zu können, wurden verschiedene Alkalihalogenidkristalle sowohl im kurzwelligen, als auch im mittleren und langwelligen Teil des ultraroten Spektralbereiches untersucht. Es soll hier jedoch nur auf diejenigen experimentellen Ergebnisse eingegangen werden, die für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen von Interesse sind.

Die Erforschung des Verhaltens bestimmter Substanzen gegenüber der langwelligen ultraroten Strahlung ist im wesentlichen auf zwei verschiedenen Wegen möglich:

1. Mittels der Reststrahlenmethode.
2. Unter Benutzung von Beugungsgittern (Drahtgittern, oder in neuerer Zeit, insbesondere für längere Wellen auch Reflexionsgitter).

Bei der von Rubens[4]) angegebenen Reststrahlenmethode läßt man die Strahlung unter 20—40° Einfallswinkel an mehreren ebenen Platten aus ein und derselben Substanz (NaCl, KCl, CaF_2 usw.) reflektieren, so daß wenn man eine genügende Zahl von Reflexionen benutzt, schließlich nur das Wellenlängenintervall vorhanden ist, für das die Substanz metallisch reflektiert. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sie auch für längerwellige Strahlung noch verhältnismäßig intensitätsstark ist, was aber auf den Nachteil zurückzuführen ist, daß man es bei der auf diese Weise ausgesonderten Strahlung mit einem für genaue Messungen zu großen Spektralintervall zu tun hat. Der Grad der Homogenität der Reststrahlen hängt natürlich zunächst von der Zahl der reflektierenden Flächen ab und dann natürlich auch noch von der Intensitätsverteilung der auf die erste Platte auftreffenden Strahlung. Durch eine geeignete Filterung kann man die Homogenität also gleichfalls erhöhen. Die Bestimmung der Wellenlängen der Reststrahlen der einzelnen Substanzen wurde von Rubens[5]) zum Teil mittels Beugungsgitter, zum Teil mittels Interferometer durchgeführt. Die auf Grund der Reststrahlenmethode erhaltene Strahlung stellt also nur eine Durchschnittswellenlänge dar und ist nicht sehr geeignet dazu, besondere Einzelheiten im Verlauf der Absorption oder Reflexion der verschiedenen Stoffe zu erforschen.

In neueren Arbeiten gelang es aber auch mit den verschiedenen Arten der Beugungsgitter bis zu den längsten Wellen des ultraroten Spektralgebietes vorzudringen. Mit ihnen läßt sich eine größere Dispersion der Strahlung erreichen. Auch für die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit wird ein solches Beugungsgitter verwendet. Seine Wirkungsweise im Ultraroten wird dann näher erläutert werden. Der Reststrahlenmethode kommt hierbei aber immer noch eine große Bedeutung zu, da auch bei Vorhandensein eines Gitters durch Reflexion der Strahlung an einer oder zwei Reststrahlenplatten der gewünschte engere Spektralbereich ausgefiltert wird, damit das Gitter nur die Feinzerlegung der Strahlung zu übernehmen hat.

Die Lage der Eigenschwingung einer Substanz im Ultraroten läßt sich nun prinzipiell nach zwei verschiedenen Methoden experimentell ermitteln.

1. Man bestimmt das Maximum der Reflexion.
2. Man ermittelt das Durchlässigkeitsminium, d. h. die Stelle stärkster Absorption.

Infolge der oben erwähnten Inhomogenität der Reststrahlen, lassen sich genaue Durchlässigkeitsmessungen, die eine exakte Bestimmung der Absorptionsstellen ermöglichen, mittels der Reststrahlenmethode nicht durchführen. Diese sind erst möglich, wenn ein Gitterspektrometer zur Verfügung steht, da nur dann die spektrale Zerlegung ausreichend ist. Mit Reststrahlen kann man nur das Reflexionsmaximum mit einiger Sicherheit bestimmen. Reflexionsmaximum und Minimum der Durchlässigkeit, bzw. Eigenfrequenz, fallen aber keineswegs, wie man früher vielfach annahm, exakt zusammen. Auf Grund eingehender theoretischer Ueberlegungen haben Försterling[6]) und Havelock[7]) Formeln abgeleitet, die eine Berechnung des Reflexionsmaximums aus der Eigenfrequenz ermöglichen. Falls für eine bestimmte Substanz eine genaue Dispersionsformel existiert (in der Gestalt für n^2-1), die den Verlauf der Dispersion in Uebereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen innerhalb eines größeren Spektralbereiches zufriedenstellend zur Darstellung bringt (die ultraroten Absorptionsbanden müssen hiebei in Rechnung gezogen werden!), ist es möglich, hieraus in bekannter Weise die Eigenfrequenzen der Substanz zu extrapolieren. Hieraus ließe sich dann das Reflexionsmaximum mittels der Formeln Försterlings und Havelocks berechnen, und man könnte die so erhaltenen Werte mit den auf Grund der Reststrahlenmethode, oder auch gitterspektrometrisch experimentell bestimmten Werten vergleichen. Es ließen sich dann auch interessante Vergleiche ziehen zwischen den aus der Dispersionsformel erhaltenen und den auf Grund der oben erwähnten Theorie der Kristallgitter von Born theoretisch errechneten Werten der Eigenfrequenzen.

Um dieses Programm durchführen zu können, sind also möglichst genaue Dispersionsformeln erforderlich. Die älteren Formeln genügen diesen hohen Anforderungen nicht, und es wurde daher vielfach versucht, diese zu verbessern. So wurden von Fuchs und Wolf[8]) für NaCl und KCl neue Dispersionsformeln angegeben, die durch Hinzunahme eines weiteren Zusatzgliedes (sogenanntes „Ultrarotglied") zu den alten, etwas korrigierten Formeln, den Verlauf der Dispersion für die genannten zwei Substanzen innerhalb eines größeren Spektralbereiches mit hinreichender Genauigkeit darstellten. Sie führen dann auch die oben zitierten Vergleiche durch und kommen zu befriedigender Uebereinstimmung zwischen den aus ihren Dispersionsformeln errechneten Eigenfrequenzwerten und den Werten der Bornschen Theorie einerseits, sowie den experimentell bestimmten Werten andererseits.

Auf diesen Formeln von Fuchs und Wolf aufbauend, hat Czerny[9]) nach eingehenden Messungen an NaCl im Gebiet von 35—70 μ, eine erneute Prüfung der Dispersionstheorie auf Grund seiner Messungsergebnisse vorgenommen. Unter Hinzunahme eines Dämpfungsgliedes, das die Extinktion berücksichtigt, sowie eines zweiten Ultrarotgliedes (ebenfalls mit Dämpfung) zu der Formel von Fuchs und Wolf, erreichte er, daß auch seine Meßergebnisse gut dargestellt werden, ohne daß an der Leistungsfähigkeit der Dispersionsformel, wie sie vor dem Einfügen des zweiten Ultrarotgliedes vorhanden war, etwas wesentlich geändert wird. Seine so erhaltene Dispersionsformel für NaCl diente dann u. a. als Grundlage für die oben erwähnten Untersuchungen über den Einfluß der ultraroten Absorptionsstellen auf die dielektrischen Verluste im Bereich der kurzen elektrischen Wellen.

Es läßt sich also die Stelle maximaler Reflexion einer Substanz im Ultrarot, wie oben schon besprochen wurde, nach den Formeln Försterlings und Havelocks aus der Eigenschwingung berechnen. Umgekehrt kann man natürlich auch aus dem gemessenen Reflexionsmaximum die Eigenfrequenz rechnerisch ermitteln. Wie nun Barnes in einer Arbeit über die ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle[10]) ausführt, ist auch die Annahme, daß die Stelle des maximalen Reflexionsvermögens mit dem Intensitätsmaximum der Reststrahlen zusammenfällt, in vielen Fällen nicht richtig. Die Lage der Reststrahlenwellenlänge im Spektrum ist vielmehr noch von gewissen äußeren Einflüssen abhängig. Die bekanntlich sehr zahlreichen Absorptionsbanden des Wasserdampfes der Zimmerluft können die Lage der maximalen Intensität der Reststrahlen gegenüber dem Maximum des Reflexionsvermögens um mehrere μ verschieben. Auch die Absorptionsbanden des Quarzes, den man meistens als Fenster vor dem Empfangsinstrument, oder als Interferometerplatte im Strahlengang hat,

können sich in ähnlicher Weise auswirken. Auch eine spektral ungleichmäßige Emission der Strahlungsquelle und eine selektive Empfindlichkeit des Empfängers, können in diesem Sinne wirken. Die Bezeichnung „Reststrahlenmaximum" hat somit keine tiefere theoretische Bedeutung und kann nicht mit den Konstanten eines Kristalls in irgend einen Zusammenhang gebracht werden (wohl aber, wie erwähnt, das „Reflexionsmaximum"). Die Ausdrücke „Reststrahlenwellenlänge", „Reflexionsmaximum", und „Eigenfrequenz" müssen also aus den angeführten Gründen immer streng auseinandergehalten werden. Man kann daher aus den Reststrahlen die Lage der Eigenfrequenz nicht exakt bestimmen. Die einzige Möglichkeit, die dann noch zur Ermittlung der Eigenschwingungen übrigbleibt, und die neuerdings auch ausschließlich verwendet wird, ist die Untersuchung des Verlaufes der Durchlässigkeit dünner Kristallplatten. Barnes und Czerny zeigen in einer Arbeit[11]), daß bei sehr dünnen Schichten das Durchlässigkeitsminimum praktisch an der Stelle der Eigenschwingung liegt. Diese bequeme und direkte Methode wird auch von Barnes[10]) in seiner oben erwähnten Arbeit benutzt, um die Eigenfrequenzen einer großen Anzahl von Alkalihalogeniden genau zu bestimmen.

2. Begründung und Einordnung der vorliegenden Untersuchungen.

Schon die oben erwähnten Messungen von Czerny[9]) an NaCl und KCl zeigen im Verlauf des Reflexionsvermögens der beiden Substanzen auf der kurzwelligen Seite des Hauptmaximums je ein kleines Nebenmaximum. Die in derselben Arbeit gleichfalls noch durchgeführten Messungen der Durchlässigkeit von dünnen NaCl-Platten verschiedener Dicke, zeigen ebenfalls typische Einsenkungen, die allerdings bezüglich ihrer Wellenlänge verschoben sind gegenüber den Nebenmaxima der Reflexionskurve. Diese Verschiebung ist jedoch nur gering. In einer weiteren oben schon erwähnten Veröffentlichung[11]) führen Barnes und Czerny Durchlässigkeitsmessungen an dünnen, durch Verdampfen von NaCl bzw. KCl im Hochvakuum und Auffangen auf dünnen Celluloidmembranen erhaltenen Schichten durch. Auch für KCl wird hierbei das Absorptionsnebenmaximum gefunden, das dem von Czerny angegebenen Nebenreflexionsmaximum entspricht. Außerdem ergaben sich im Verlaufe der Messungen dieser Czerny-Barnesschen Arbeit noch je ein weiteres Nebenmaximum im Absorptionsverlauf von NaCl und KCl. Diese Messungen wurden auf der kurzwelligen Seite der Haupteigenschwingung durchgeführt. Die Reflexionsmethode, die für schwache Maxima relativ unempfindlich ist, ließ bei NaCl und KCl also nur je ein Nebenmaximum erkennen, während sich das zweite Maximum im Reflexionsverlauf garnicht, oder nur andeutungsweise (NaCl) bemerkbar machte. A. Mentzel[12]), der den Absorptionsverlauf der Alkalihalogenide KCl und KBr zwischen 20 und 45 μ bzw. 16 bis 53 μ

untersuchte, konnte in diesen Bereichen für KCl die Existenz von drei und für KBr von einer (35 μ) weiteren Nebenabsorptionsstelle nachweisen.

Nach Matossi[13]) besteht allerdings die Gefahr, daß in Absorption schon geringe Verunreinigungen Absorptionsmaxima vortäuschen können, da H. W. Hohls[14]) in Absorption bei LiF und NaF nur je ein Nebenmaximum fand. Die Reflexionskurven dieser beiden Alkalihalogenide zeigen nur je ein Nebenmaximum in Uebereinstimmung mit dem Absorptionsverlauf. Bei den Untersuchungen der beiden letzten Substanzen wurde besonderer Wert gelegt auf äußerste Reinheit des Materials.

Das Auftreten dieser Nebenmaxima steht nun im Widerspruch zu der oben skizzierten Bornschen Gittertheorie, die nur eine optisch aktive Eigenschwingung der Ionenkristalle im Ultraroten zuläßt. Die Gittertheorie stand daher nun vor der Aufgabe, die Existenz dieser Nebenmaxima zu erklären. Born und Blackman[15])[16]) haben hierüber zwei Arbeiten veröffentlicht. Es gelingt ihnen die Deutung der Nebenmaxima durch Berücksichtigung der Anharmonizität der Bindungskräfte. Nur bei streng harmonischer Bindung sind die Normalschwingungen des Gitters völlig unabhängig. Ist die Bindung dagegen anharmonisch, so ist es möglich, daß Energie von der primär angeregten Grenzschwingung (maximale Frequenz) auf andere Normalschwingungen übertragen wird. Da hierbei einzelne Frequenzen begünstigt werden, treten die Nebenmaxima auf.

Die stärksten Nebenmaxima der Absorption machen sich also auch im Reflexionsvermögen deutlich bemerkbar. Nur für vier Alkalihalogenidkristalle liegen bis jetzt genaue und einwandfreie Messungen des Reflexionsvermögens vor. (NaCl, KCl gemessen von Czerny[9]), LiF und NaF gemessen von Korth[17]) bzw. Hohls[14]).)

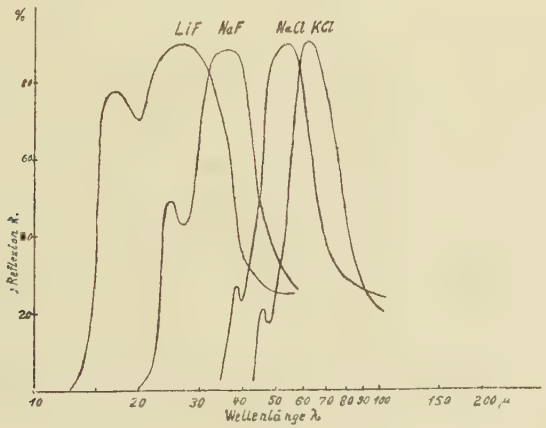

Fig. 1.

In Figur 1 ist das prozentige Reflexionsvermögen R dieser vier Substanzen als Funktion der Wellenlänge λ noch einmal zusammengestellt. Man sieht daraus, wie gleichartig der Verlauf ist. Besonders deutlich erkennt man, wie die Nebenmaxima der Reflexion von LiF bis KCl immer mehr zusammenschrumpfen und sich gleichzeitig nach tieferen Werten des prozentigen Reflexionsvermögens verlagern. Es erhebt sich hierbei nun natürlich die Frage, wie sich die übrigen, noch nicht genau untersuchten Kristalle der Alkalihalogenide verhalten, ob ähnlich hohe Hauptmaxima auftreten und ob gleichartige Nebenmaxima vorhanden sind. Auch die erweiterte Bornsche Gittertheorie verlangt zur Prüfung ihrer Ergebnisse und zur weiteren Ausgestaltung zusätzliches experimentelles Material über das etwaige Auftreten von Nebenmaxima bei anderen Alkalihalogenidkristallen, sowohl in Absorption, als auch in Reflexion.

Diejenige Substanz, deren Eigenschwingung mit zunehmender Wellenlänge auf die Haupteigenschwingung von KCl folgt, ist KBr. Seine Eigenfrequenz wurde von Barnes[10]) zu $88{,}3 \pm 0{,}5\ \mu$ bestimmt. Messungen des Reflexionsvermögens von KBr wurden zum erstenmal von Rubens[18]) mittels der Reststrahlenmethode durchgeführt. Im Bereich von 23 μ bis 300 μ hat er hierbei das Reflexionsvermögen von KBr nur an acht Punkten des Spektrums gemessen, so daß nur der wesentliche Verlauf festgelegt ist. Hinzu kommt noch eine Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Wellenlänge einiger Reststrahlen, auf die bei der Besprechung der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit noch eingegangen wird.

Der Zweck der nachfolgend beschriebenen experimentellen Untersuchungen ist es, einen Beitrag zu liefern zur Erforschung der Reflexionsbande von KBr.

B. Apparatur.

1. Das Empfangsinstrument.

Untersuchungen im langwelligen Ultrarot erfordern zum Nachweis und Messen der Strahlung äußerst empfindliche Empfangsinstrumente schon wegen der verhältnismäßig geringen Intensität der langwelligen ultraroten Strahlung in den verfügbaren Strahlungsquellen. In der Hauptsache kommen für diesen Zweck die thermischen Empfänger in Betracht, d. h. Instrumente, bei denen die auftreffende Strahlungsenergie zunächst in Wärme verwandelt wird, die ihrerseits einen Effekt verursacht, der sich zur Messung eignet.

Zu dieser Art der Empfangsinstrumente gehören vor allem das Thermoelement, das vielfach in der besonders bequemen und daher häufig benutzten Form des Mikroradiometers Verwendung findet, sowie Radiometer und Bolometer.

In verschiedenen veröffentlichten experimentellen und theoretischen Untersuchungen wird der Versuch gemacht, Empfindlichkeitsvergleiche zwischen diesen einzelnen Typen der Empfangsinstrumente durchzuführen, um eine Aussage darüber machen zu können, welches Instrument für einen bestimmten Zweck das geeigneteste ist. So kommt Cartwright[19]), der die Bedingungen der maximalen Empfindlichkeit derartiger Instrumente, soweit es möglich ist, aus allgemeinen Formeln ableitet, bei einem Vergleich zu dem Ergebnis, daß Vakuum-Thermosäulen empfindlicher gebaut werden können als Radiometer und Mikroradiometer in Luft, und daß sie praktisch dieselbe Empfindlichkeit ergeben wie Vakuum-Mikroradiometer und Vakuum-Bolometer.

Auch die experimentelle Erfahrung bestätigt, daß bei den verschiedensten Instrumentkonstruktionen, falls sie unter gleichen äußeren Bedingungen benutzt werden, wenigstens angenähert der gleiche Höchstwert der Empfindlichkeit erreicht wird. Es muß hier eine allgemeine Gesetzmäßigkeit bestehen, die wenigstens für Thermoelement bzw. Mikroradiometer und Radiometer, von Czerny[20])[21]) darauf zurückgeführt wird, daß man diese beiden Empfangsinstrumente vom thermodynamischen Standpunkte aus als Wärmekraftmaschinen auffassen kann, die mit einem Temperaturgefälle ΔT zwischen bestrahltem und unbestrahltem Empfangselement arbeiten. Auf Grund dieser Vorstellung diskutiert Czerny den nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik zu erwartenden Nutzeffekt, der im günstigsten Fall $\eta = \frac{\Delta}{T}$ beträgt. Das Verhalten des Bolometers ist von diesem Gesichtspunkte aus allerdings nicht zu verstehen.

Cartwright stellt als Ergebnis seiner oben erwähnten Untersuchungen[19]) fest, daß, abgesehen von photographischen Platten und Photozellen, die ja nur für das kurzwelligste Ultrarot als Empfänger in Betracht kommen, zur Zeit die Hochvakuum-Thermosäule mit Galvanometer das geeignetste Instrument zur Messung von Strahlungsenergien ist, wenn das äußerste an Empfindlichkeit herausgeholt werden soll. Gegenüber dem Mikroradiometer hat die Thermosäule den Vorteil, daß man sie in ihren Dimensionen leicht so bemessen kann, daß sie sich auf die optische Achse eines stark konzentrierenden Spiegels bringen läßt. Je stärker die Strahlung auf den Empfänger konzentriert wird, umso größer wird ΔT, und somit der Wirkungsgrad. Das ist besonders wichtig, wenn man bedenkt, daß nach Czerny[20]) der Nutzeffekt, mit dem Strahlungsenergie bei dem Meßvorgang mit Thermoelement und Galvanometer umgewandelt wird, nur den überraschend kleinen Wert 10^{-10} aufweist.

Aus den letzten Gründen wurde für die Durchführung der Messungen dieser Arbeit eine selbst gebaute Vakuumthermosäule benutzt. Die Strahlungsempfindlichkeit einer Thermosäule setzt sich multiplikativ zusammen

aus der sog. „Temperaturempfindlichkeit“ (Ausschlag für 1° Temperaturerhöhung) und der durch die auffallende Strahlung hervorgerufenen Temperaturerhöhung. Die Temperaturempfindlichkeit hängt ab von der Thermokraft des benutzten Materials, während die Temperaturerhöhung je nach Konstruktion verschieden sein kann, infolge Strahlungsverluste und Verluste durch Wärmeleitung.

Als Material zum Bau der benutzten Säule dienten Bi und die Legierung Bi+5% Sn, deren Thermokraft etwa 120 Mikrovolt pro 1° C beträgt. Die Metalle wurden unter Verhinderung von Luftzutritt geschmolzen und in Glasröhrchen eingesaugt, die sich dann (am besten in einer elektrisch geheizten Drahtspirale) zu dünnen Fäden, welche ungefähr der gewünschten Drahtdicke entsprachen, ausziehen lassen. Das Glas wird hierauf durch Abätzen mit Flußsäure entfernt. Die zur Verwendung kommenden Drähte hatten eine Dicke von etwa 20—30 μ und wurden wie in Figur 2 skizziert ist, an drei in einen Glasschliff eingeschmolzenen Drähten angelötet. Die so erhaltenen drei Lötstellen bilden die „kalten“ Lötstellen der Säule. Durch Verlöten von je zwei der vier Haardrähte aus Bi bzw. Bi+5% Sn entstanden die zwei „warmen“ Lötstellen. Die Lötungen wurden unter dem Binokularmikroskop mittels eines elektrisch geheizten Drahtes ausgeführt.

In der Skizze der Figur 2 (etwa ⅔ der natürlichen Größe) bedeuten: G den Glasschliff; E die Einschmelzdrähte (0,5 mm dick); H die vier Haardrähte; WL die zwei warmen Lötstellen.

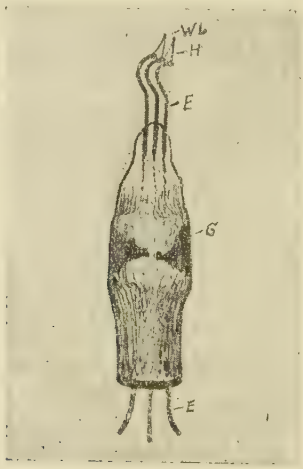

Fig. 2.

Besondere Sorgfalt wurde bei der Lötung auf möglichste Feinheit (und Stabilität) der beiden „warmen" Lötstellen gelegt, da diese, um große Empfindlichkeit im Vakuum zu erzielen, möglichst klein und somit von geringer Wärmekapazität konstruiert werden sollen. Auch die Zeit bis zur Erreichung des Gleichgewichtes wird dann kurz. Die Drähte sollen möglichst dünn sein, da sie sonst durch ihre metallische Wärmeleitung den durch das Evakuieren erzielten Effekt, den Wegfall der Wärmeableitung durch die umgebende Luft, teilweise zunichte machen. Andererseits wirken sich zu dünne Drähte ungünstig auf die Einstellzeit aus, da für eine erwünschte kurze Einstellzeit das Wärmeleitungsvermögen möglichst groß sein müßte. Es muß hier also ein günstiger Mittelweg gefunden werden. Die verwendete Drahtdicke (20—30 μ) ist die für die vorliegenden Zwecke übliche. Als Länge der Drähte wurde nach eigner Erfahrung 3—5 mm als günstig gewählt.

An den beiden warmen Lötstellen ist nun noch das Empfängerblech mit dem Absorptionsmittel anzubringen. Zur Abbildung des Austrittsspaltes des Spektrometers auf die Auffangfläche der Thermosäule diente ein Hohlspiegel (H_3 in Fig. 5a) von 15 cm Brennweite und 26 cm Durchmesser, der nach eingehender Untersuchung aus einer Reihe von Spiegeln als besonders geeignet ausgesucht wurde. Er fand in etwa 1 m Entfernung vom Spalt (S_2 in Fig. 5a) Aufstellung. Die Größe der Auffangfläche (3×5 mm) der Säule, für die Silberfolie von 5 μ Dicke benutzt wurde, war der Größe des Bildes angepaßt, das der Spiegel von dem Spalt entwarf.

Als Schwärzungsmittel käme sowohl Ruß als auch Glasstaub in Betracht, da beide Substanzen im langwelligen Ultrarot etwa gleich schwarz sind, wie aus Durchlässigkeitsmessungen Cartwrights[22]) im Bereich von 50—240 μ hervorgeht. Auf einem metallischen Empfänger ist Ruß doppelt wirksam, denn die Strahlung, die bis zum Metall durchdringt, wird von diesem fast vollständig reflektiert und durchsetzt daher die Rußschicht nochmals. Für Glas ergibt sich jedoch gegenüber Ruß im langwelligen Ultrarot der große Vorteil, daß es die Strahlung unter 5 μ fast garnicht absorbiert und dem Empfänger dadurch eine erwünschte Selektivität für die langwellige Strahlung verleiht.

Im vorliegenden Falle wurde daher Glasstaub als Schwärzungsmittel verwendet, der mit einer Lösung von Schellack in Alkohol auf dem Empfängerblech befestigt war. Die Auffangfläche wurde elektrisch isoliert an die beiden warmen Lötstellen angekittet. Die mit den ersten auf diese Weise hergestellten Thermosäulen gemachten Erfahrungen waren insofern ungünstig, als die Säulen zu große Einstellzeiten aufwiesen. (Bis zu einer Minute und mehr!) Der Grund hierfür mußte in dem Gewicht des Empfängerbleches zu suchen sein, das verglichen mit der Masse der Lötstellen und der des wenigen Piceïns, das zum Aufkitten benutzt wurde, die Hauptmasse in sich vereinigte.

Um die Masse der Auffangfläche zu verkleinern, konnte zunächst die Dicke der benutzten Silberfolie durch Behandlung mit Salpetersäure von einer günstigen, ausprobierten Konzentration verringert werden.

Aus den schon oben erwähnten Durchlässigkeitsuntersuchungen Cartwrights[22]) geht nun hervor, daß z. B. eine 12 μ dicke Glasplatte für eine Strahlung von 120 μ nur etwa 40% Durchlässigkeit besitzt, also hier noch stark absorbiert. Die Absorption ist noch größer für Wellen unter 120 μ. Nach den Angaben Cartwrights befanden sich hierbei etwa 3 mg Glas auf dem cm². Es ist nun anzunehmen, daß bei einer doppelten Schichtdicke, also bei etwa 5—6 mg Glas pro cm² die Absorption für Wellen < 120 μ nahezu hundertprozentig ist, so daß eine weitere Vermehrung der Glasmenge die Absorption nicht mehr vergrößert. Hinzu kommt noch, daß die benutzten Angaben Cartwrights für massive Glasschichten gelten, während er fand, daß gepulverte Glasschichten bei gleicher Verteilung (3 mg pro cm²) eine noch wesentlich kleinere Durchlässigkeit zeigen, was die obigen Erwartungen noch günstiger gestaltet.

Auf Grund dieser Ueberlegungen wurde nun ein entsprechendes Empfängerblech hergestellt, bei dem nur sehr feines Glasstaubmaterial zur Verwendung gelangte, das durch mehrmaliges Ausschlemmen aus Glaspulver gewonnen wurde, welches vorher eingehend im Mörser zerstoßen worden war. Zum Befestigen des Glasstaubes am Blech wurde nur soviel Schellack benutzt, wie gerade ausreichte, um ein gutes Haften des Pulvers an der Metallfläche zu garantieren. (Das Gesamtgewicht des Empfängerbleches betrug jetzt etwa 1—1,2 mg.) Nachdem die Thermosäule nun mit dieser neuen Auffangfläche ausgerüstet war, zeigte sich der erwartete Erfolg. Die Einstellzeit betrug jetzt nur noch etwa 20 Sekunden, während eine Empfindlichkeitsverringerung nicht festzustellen war. Die Säule wies einen Gesamtwiderstand von etwa 50 Ω auf. (Erste Lötstelle 24 Ω; zweite Lötstelle 26 Ω).

An das einfache Glasgehäuse, in welches die Säule eingebaut war, wurde noch ein besonderes Glasrohr angesetzt, in dem sich Silicagel befand, das zur Aufrechterhaltung des nötigen Vakuums über längere Zeiträume diente und sich gut bewährte. Die Säule erreicht ihre Maximalempfindlichkeit bei einem Druck von mindestens 10^{-4} mm Hg. Sie wurde mittels einer Quecksilberpumpe evakuiert bei mehrstündiger, sorgfältiger Ausheizung des Silicagels in einem elektrischen Ofen bei etwa 360° C. Das nötige Hochvakuum hielt sich 4—5 Wochen. Die Säule wies dann nur noch etwa 70% ihrer Maximalempfindlichkeit auf und mußte erneut ausgepumpt werden. Das Glasgehäuse war durch einen mit Apiezonfett gefetteten Vakuumhahn verschlossen, der es gestattete, dasselbe leicht an die Pumpe anzuschließen. An Stelle eines Hahnes war anfangs mit einer Abschmelzstelle gearbeitet worden, doch hat sich eine solche nicht sehr bewährt. Abgesehen davon, daß

sich das Vakuum nicht wesentlich länger hält, läßt es sich nicht vermeiden, daß beim Ansetzen einer solchen Abschmelzstelle an das Glasgehäuse vor erneutem Evakuieren, die Säule zu sehr gefährdet wird. Infolge der Sprödigkeit der Bi-Drähte ist sie gegen Erschütterungen sehr empfindlich.

In einem weiteren Ansatzrohr am Glasgehäuse der Thermosäule war ein 50 μ dicker Eisendraht ausgespannt, der als einfaches Wärmeleitmanometer zur groben Kontrolle des Vakuums diente, indem seine Widerstandsänderung über ein Meßinstrument mit einem Akkumulator als Stromquelle gemessen wurde. Es war mittels eines Mac Leod-Manometers geeicht. Seine Eichkurve (die am Instrument abgelesene Stromstärke I als Funktion des Druckes p in mm Hg) ist in Fig. 3 aufgezeichnet.

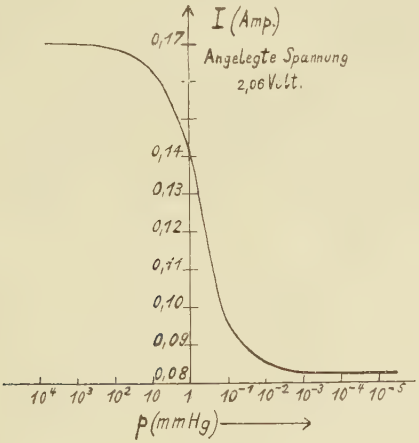

Fig. 3.

Man sieht daraus, daß die Empfindlichkeit allerdings nur bis etwa 10^{-3} mm Hg reichte. Doch war diese Vorrichtung oft von Nutzen, denn es ist nicht immer möglich, aus dem Nachlassen der Größe der Ausschläge des Galvanometers auf eine eingetretene Verschlechterung des Vakuums zu schließen. Diese Abnahme der Ausschläge des Empfangsinstrumentes kann auch durch gewisse äußere Einflüsse, so insbesondere durch die Aenderung der Luftfeuchtigkeit hervorgerufen werden. Es würde sich jedoch empfehlen, bei späterem Arbeiten mit Vakuumthermosäulen ein empfindlicheres Piranimanometer einzubauen.

Figur 4 zeigt im Bild das Glasgehäuse der Thermosäule und den Hohlspiegel H_3. S ist der Glasstutzen, in den die Säule eingebaut ist, a das Glasrohr mit Silicagel, m der Glasansatz mit dem Draht des Wärmeleit-

manometers und V der Vakuumhahn. Die Leitung L führt zum Galvanometer.

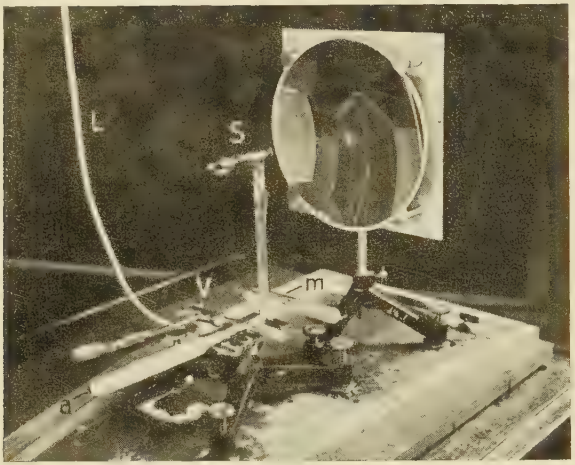

Fig. 4.

Als für die zu messende langwellige Wärmestrahlung durchlässiges, luftdichtes Fenster diente eine kristalline Quarzplatte von 1,01 mm Dicke, senkrecht zur optischen Achse geschnitten. Sie war vor dem Empfängerblech der Säule auf das Glasgehäuse aufgekittet. Auf ihre gleichzeitige Wirkungsweise als Absorptionsfilter wird weiter unten noch näher eingegangen.

Die Thermosäule war über eine durch einen geerdeten Metallschlauch elektrostatisch abgeschirmte Leitung mit einem Zernike-Galvanometer (Type Zc) verbunden, das einen inneren Widerstand von 15 Ohm besaß. Es wurde dem Widerstand der Thermosäule angepaßt. Seine Empfindlichkeit ist bei dem vorhandenen äußeren Widerstand dadurch gekennzeichnet, daß etwa 8×10^{-8} Volt nötig sind, um einen Ausschlag von 1 mm bei 1 m Skalenentfernung hervorzurufen.

Um nun eine Aussage machen zu können über die Leistungsfähigkeit der hier benutzten Thermosäule, müßte man Vergleiche hinsichtlich Empfindlichkeit und Einstelldauer mit anderen, bei früheren Ultrarotarbeiten verwendeten Säulen durchführen. Es liegen auch bis jetzt zwei Arbeiten vor, bei denen Vakuumthermosäulen zur Verwendung kamen, die nach denselben Gesichtspunkten gebaut waren, wie das für die vorliegende Arbeit als Strahlungsempfänger dienende Instrument. Zum erstenmal haben C a r t w r i g h t

und Czerny[24]) im langwelligen Ultrarot eine Vakuumthermosäule verwendet bei Dispersionsmessungen an NaCl. Ihre Einstellzeit ist in der betr. Arbeit nicht angegeben. Infolge der Verschiedenheit der benutzten Vorzerlegung bzw. Spaltbreite ist auch ein Empfindlichkeitsvergleich nur schlecht möglich. In einer Arbeit von B. Koch[23]) wird ebenfalls ein der hier benutzten Thermosäule völlig analoger Empfänger verwendet. Bezüglich der Empfindlichkeit lassen sich auch hier keine Vergleiche ziehen, da die Messungen Kochs in einem anderen Spektralbereich ausgeführt wurden. Seine Thermosäule erreichte nach 27 Sekunden 80% des Endausschlages, so daß das oben beschriebene Instrument, wenigstens was die Einstellungszeit angeht, der Kochschen Säule offenbar überlegen ist.

Allgemein ist bei der Durchführung solcher Vergleiche immer zu bedenken, daß oft eine Verschiedenheit der Empfindlichkeit von Vakuumthermosäulen dadurch auftritt, daß diese rein intuitiv gebaut werden. Sie sind, wie Cartwright[19]) sich ausdrückt, in den meisten Fällen weniger empfindlich, als sie sein sollten. Er führt das darauf zurück, daß die Säulen oft nicht als ideale Vakuumthermosäulen konstruiert sind. Hierbei spielt insbesondere auch die verschiedene Größe, bzw. Masse der jeweils an den warmen Lötstellen angebrachten Auffangflächen eine Rolle. Als einen weiteren, sicher oft zutreffenden Grund führt Cartwright an, daß die thermoelektrische Kraft der Wismutlegierungen oft kleiner ist, als sie gewöhnlich angenommen wird (120 Mikrovolt pro 1° C).

2. Der Aufbau der Apparatur.

In Fig. 5a ist der Aufbau der Apparatur (von oben gesehen) skizziert. Zur Zerlegung der Strahlung kam ein Ultrarot-Spektrometer mit Spiegeloptik und Rubens schem Drahtgitter zur Verwendung, wie es schon für viele Untersuchungen im Ultraroten benutzt wurde, wobei allerdings das Empfangsinstrument meistens ein Mikroradiometer war.

Als Strahlungquelle diente ein Auerbrenner A, der durch einen doppelwandigen Blechschirm S und das abnehmbare Blech B nach außen abgeschirmt war. Es handelte sich hierbei um einen in der Werkstatt des hiesigen Instituts gebauten Spezialbrenner, bei dem das Auerstrumpfmaterial in einen Metallrahmen eingespannt war. Aus vier engen Düsen strömte das Gas tangential gegen den Rahmen, sodaß eine leuchtende Fläche (2,5×5 cm) entstand. Die Gasflammen konnten mit passenden Schrauben reguliert werden. Ein solcher Spezialbrenner mußte deshalb benutzt werden, weil ein Auerstrumpf (Stehlicht) der üblichen Form infolge seiner wesentlich stärkeren und ungleichmäßigen Wärmeentwicklung empfindliche thermische Störungen am Empfangsinstrument hervorgerufen hätte.

Die Strahlung gelangt vom Auerbrenner A nach Durchlaufen einer Strecke von etwa 5 cm in Zimmerluft, wobei das Rußfilter R durchsetzt wird, durch das Fenster F_1 aus Zaponlackmembran in den großen Blechkasten K_1 (Trockenkasten), der möglichst luftdicht gehalten war, passiert die elektromagnetisch betriebene Flußspatklappe K, die zum Unterbrechen der Strahlung dient und tritt schließlich durch den ersten Spektrometerspalt S_1. Nachdem sie am Spiegel H_1 als paralleles Strahlenbündel reflektiert wurde, gelangt die langwellige Strahlung zum Gitter G und wird dort in Spektren verschiedener Ordnung abgebeugt. Der Spiegel H_2 bildet sie auf den zweiten Spektrometerspalt S_2 ab, in dessen Ebene das Spektrum entsteht. Die beiden Hohlspiegel H_1 und H_2 des Spektrometers haben eine Brennweite von 44 cm und 10 cm Durchmesser. Der Spalt S_2 blendet die nahezu monochromatische Strahlung aus. Nach Reflexion an den beiden mit Aluminium bedampften Hilfsspiegeln Sp, sowie an der Reststrahlenplatte RP und der Wechselvorrichtung W, erreicht die Strahlung durch die Zaponlackmembranen F_2 und F_3 den großen Hohlspiegel H_3 von 15 cm Brennweite und 26 cm Durchmesser, der sie auf das Auffangblech der Thermosäule T konzentriert. Der Spektrometerarm, der den Spalt S_1, den Hohlspiegel H_1, sowie Strahlungsquelle und elektromagnetische Klappe K trägt, ist um die Achse des Gittertisches drehbar. An einem Teilkreis, der in ⅓ Grad geteilt war, konnte die Drehung des Spektrometerarmes abgelesen werden. Ein Nonius erlaubte Ablesungen auf ½ Minute. Die Drehung erfolgte an einer Mikrometerschraube, die mittels biegsamer Welle von außen betätigt wurde.

Der Raum unter dem Blechkasten K_1 ist durch einen möglichst luftdicht aufgesetzten Pappkasten P verschlossen. Gegen fremde Strahlung und vor allem, um Luftströmungen und Temperaturschwankungen möglichst von der Thermosäule fernzuhalten, war sie und der Hohlspiegel H_3 durch zwei Pappkästen P geschützt. Um eine bessere Ruhelage des Instrumentes zu erzielen, wurde im Verlaufe der Messungen der äußere Kasten noch mit einer dicken Schicht Zellwatte ausgekleidet. In den Kästen befanden sich möglichst dicht verschließbare Oeffnungen zum Einbringen des Trockenmittels. Die ganze Apparatur war auf einer Schieferplatte (55×170 cm) aufmontiert.

Zur bequemen Messung des Reflexionsvermögens von KBr war die Wechselvorrichtung W eingebaut. Sie konnte mittels eines in der Skizze nicht eingezeichneten Drahthebels von außen bedient werden und ermöglichte es, die zu untersuchende Strahlung abwechselnd an einer polierten KBr-Platte und an einem Stahlspiegel reflektieren zu lassen. Jede der beiden Platten hatte eine Größe von 5×6,5 cm. Wie Figur 5b veranschaulicht, waren sie übereinander gekittet, wobei besonders darauf geachtet wurde, daß ihre Oberflächen möglichst genau eine Ebene bildeten. Die ganze Vorrichtung war um eine horizontale Achse drehbar, die natürlich eine gute

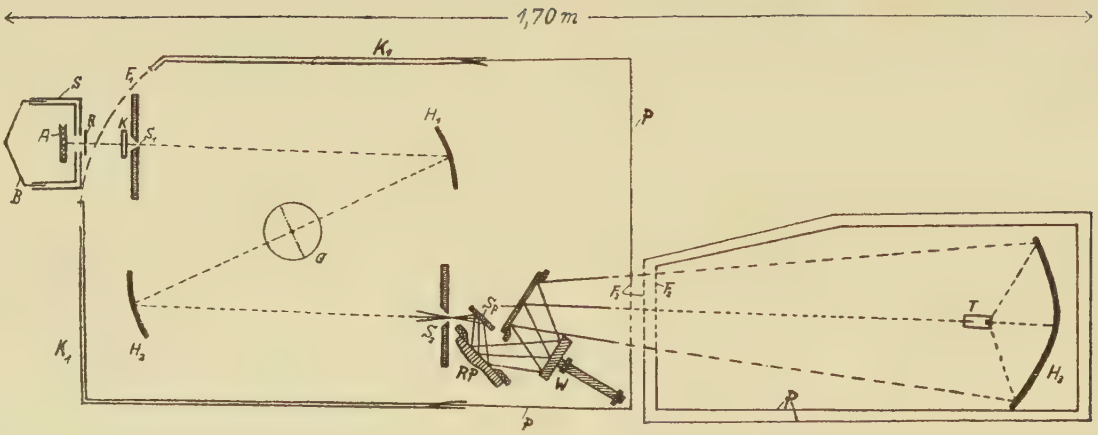

Fig. 5a.

Fig. 5b.

Lagerung besitzen mußte. Eine nicht eingezeichnete, an der Wechselvorrichtung angebrachte geeignete Justiereinrichtung ermöglichte es, die beiden Platten so einzustellen, daß sie möglichst genau die gleiche Normalenrichtung besaßen, bevor sie in die Apparatur eingebaut wurden. Die Einstellung wurde vorher mittels Autokollimationsfernrohr genau kontrolliert.

Die beiden Hilfsspiegel Sp, sowie die Reststrahlenplatte RP lagen fest gegen Metallrahmen, wie in Fig. 5a angedeutet ist. Zum visuellen Einjustieren des Strahlenganges wurde die Reststrahlenplatte durch einen weiteren mit Aluminium bedampften Hilfsspiegel ersetzt, das Rußfilter wurde herausgenommen, und das Spektrometer auf das Spektrum nullter Ordnung eingestellt.

Die als „durchlässige Klappe" zum Ein- und Ausschalten der zu untersuchenden langwelligen Strahlung benutzte Flußspatklappe hatte eine Dicke von 1 mm. In dieser Dicke ist Flußspat nur bis etwa 15—16 μ durchlässig. (Für 12 μ beträgt die Durchlässigkeit z. B. nur noch etwa 40%). Befindet sich also die Klappe im Strahlengang, so ist die langwellige Strahlung ausgeschaltet, sie kommt jedoch voll zur Wirkung, wenn die Klappe aus dem Strahlengang entfernt wird. Irgendwelche trotz guter Vorzerlegung noch vorhandene kurzwellige Strahlungsreste fallen somit immer auf das Empfangsinstrument und rufen lediglich eine konstante Nullpunktsverlagerung hervor, ohne die Messungen selbst zu verfälschen.

Es wurden für die Messungen dieser Arbeit zwei Rubenssche Kupferdrahtgitter von $g = 0{,}8$ bzw. $g = 0{,}4$ mm Gitterkonstante verwendet. Die Nutzfläche beider Gitter betrug 8×8 cm. Sie waren so gebaut, daß die Abstände zweier aufeinanderfolgender Drähte annähernd gleich der Drahtdicke waren. Dadurch fielen die Spektra gerader Ordnung aus, so daß die Intensität der Strahlung auf die Spektra ungerader Ordnung konzentriert wurde. Messungen werden nur im Spektrum erster Ordnung ausgeführt, da nur dieses genügend intensitätsstark ist.

Die Metalldrähte solcher Gitter haben aber nun nach Rubens die unangenehme Eigenschaft, daß sie die Wellenlängen bis etwa 4 μ als zylindrische Konvexspiegel reflektieren. Durch zerstreute Reflexion kann, wie Rubens berechnet hat, auf diese Weise bis zu 21% der auf das Gitter auffallenden kurzwelligen Strahlung in das Empfangsinstrument gelangen. Durch eine geeignete Filterung der Strahlung muß man daher die Beseitigung dieses kurzwelligen Anteils erreichen.

Hierzu dient das Rußfilter R. Es wurde nach einer von Czerny[25]) angegebenen Methode durch Berußen eines dünnen Zaponlackhäutchens mit Kampferruß hergestellt. Bei der Herstellung der normalen Zaponlackhäute, wie sie als Fensterverschluß für die Trockenkästen benutzt wurden, gießt man je nach der gewünschten Dicke wenige Tropfen Lack auf eine Wasser-

fläche. Der Lack verteilt sich auf der Wasseroberfläche und wenn sein Lösungsmittel verdunstet ist, kann man mit Hilfe eines passenden Drahtrahmens die fertige Membran herausheben. Solche Membranen haben bekanntlich eine Durchlässigkeit von nahezu 100% für langwellige Strahlen, wie z. B. aus den Durchlässigkeitsmessungen von Barnes[26]) hervorgeht.

Da eine Kaltberußung der Zaponlackhäute nicht gelang, hebt man bei der Herstellung der Rußfilter die Membran nicht mit einem Drahtring, sondern mit einer runden Glasplatte, die etwas kleiner ist als die Membran, von unten aus dem Wasser. Die dadurch zwischen Membran und Glasplatte befindliche dünne Wasserschicht, erlaubt es, das Häutchen zum Berußen direkt in die Kampferflamme zu halten, da die Wärme sofort in das Wasser abgeleitet wird.

Solche Rußfilter haben nach den Messungen von Barnes[26]) und Cartwright[22]) für Wellen zwischen 50 und 150 μ Durchlässigkeiten von 80 bis über 90%, während sie nach Rubens und Hoffmann[27]) die kurzen Wellen bis 5 μ fast gänzlich absorbieren. Allerdings muß man sich davor hüten, zuviel Ruß anzuwenden, da die Filter für die langwellige Strahlung ja nicht vollständig durchlässig sind, und bei zu großer Schichtdicke ein merkbarer Anteil der Strahlung, insbesondere zwischen 50 und 100 μ zurückgehalten wird.

Die durchgeführten Messungen erstrecken sich auf den Spektralbereich zwischen 50 und 110 μ und es könnten z. B. Untersuchungen bei 100 μ dadurch in ungünstigem Sinne beeinflußt werden, daß die dritte Ordnung von 33 μ, oder die fünfte Ordnung von 20 μ gemäß der elementaren Gitterformel $m \cdot \lambda = g \cdot \sin \varphi$ (m = Ordnungszahl, φ = Beugungswinkel) hier zur Auswirkung kommt. Da die Zwischenräume solcher Drahtgitter nicht immer ganz gleichmäßig sind, können zudem auch noch Spuren der Spektren gerader Ordnung auftreten. Um nun auch diesen Wellenlängenbereich unschädlich zu machen, befindet sich bei allen Messungen die schon bei der Besprechung des Empfängers erwähnte, als luftdichtes Verschlußfenster der Thermosäule dienende kristalline Quarzplatte von 1,01 mm Dicke, senkrecht zur Achse geschnitten, als Filter im Strahlengang. Sie absorbiert den Spektralbereich von 5 μ bis annähernd 40 μ fast vollständig.

Außer dieser Vorzerlegung der Strahlung durch Rußfilter und Quarzplatte, wird nun bei fast allen Messungen auch aus der langwelligen Strahlung über 40 μ jeweils durch Reflexion an einer entsprechenden Reststrahlenplatte noch ein bestimmter Spektralbereich ausgesondert. Die Intensitätsverteilungskurven (Fig. 8, 9, 10, 13) zeigen anschaulich die durch diese Arten der Vorzerlegung erreichten Ergebnisse. Dem Gitter bleibt also nur die Feinzerlegung eines geringen Wellenlängenbereiches überlassen. Die Vorzerlegung der Strahlung durch Absorptionsfilter und Reststrahlenplatte

hat also im Ultraroten die gleiche Bedeutung, wie die doppelte spektrale Zerlegung, die im Sichtbaren und Ultravioletten angewandt wird, um rein monochromatische Strahlung zu erhalten.

Man hat bei früheren gitterspektrometrischen Arbeiten oft an zwei Reststrahlenplatten reflektiert. Wenn man jedoch immer nur den Bereich zur Messung benutzt, in dem sich die Intensität der Strahlung mit der Wellenlänge möglichst wenig ändert, d. h. das meist breite Maximum der Reflexion der betreffenden Substanz, erhält man auch mit nur einer Reststrahlenplatte zuverlässige Ergebnisse. Die Uebereinstimmung der Messungsresultate beim Uebergang von einem Reststrahlenbereich zum anderen war bei den vorliegenden Messungen immer gut. Die Werte können indessen erheblich gefälscht werden, wenn die Strahlung keine genügende spektrale Reinheit aufweist.

Infolge der zahlreichen, starken Absorptionsbanden des Rotationsspektrums des Wasserdampfes der Zimmerluft in dem für die Messungen in Betracht kommenden Spektralbereich, mußte die Luft unter dem Blechkasten des Spektrometers, wie auch unter den Schutz-Pappkästen der Thermosäule gut getrocknet werden. Das geschah durch Einbringen von Glasschalen mit größeren Mengen Phosphorpentoxyd. Trotzdem sind diese Wasserdampfabsorptionsstellen noch ziemlich ausgeprägt und treten in Form tiefer Einsenkungen besonders deutlich bei der Intensitätsverteilungskurve der Fig. 13 hervor, die mit dem 0,4 mm-Gitter aufgenommen wurde, das mit der doppelten Dispersion arbeitet, als das 0,8 mm-Gitter. Sie stimmen bezüglich ihrer Lage gut mit Messungen von Czerny[25]) und Rubens[34]) überein. Auch bei den mit dem gröberen Gitter ermittelten Kurven sind die trotz eingehender Trocknung noch übriggebliebenen Reste der Wasserdampfabsorption deutlich zu erkennen.

Das Trocknen der Luft hat noch den weiteren Vorteil, daß nicht nur an Stellen selektiver Wasserdampfabsorption die Ausschläge größer werden, sondern allgemein im gesamten Spektralbereich. Bei der Bestimmung der genauen Gitternormalstellung nach Einbau des Gitters in die Apparatur kommt den Wasserdampfabsorptionsstellen allerdings auch eine gewisse Bedeutung zu. Man nimmt sowohl im links- als auch im rechts abgelenkten Gitterspektrum eine Intensitätsverteilungskurve auf. Die auf diese Weise erhaltenen beiden Kurven bringt man nun zur Deckung (was durch die tiefen Einsenkungen leicht gelingt) und findet so die zur genauen Gitternormalstellung gehörige Einstellung des Spektrometerteilkreises.

Als Beispiel hierfür sind die Kurven der Figur 6 und 7 anzuführen. Sie sind nur mit Rußfilter und Quarzplatte im Strahlengang aufgenommen, ohne Verwendung einer Reststrahlenplatte; auch war die Luft nicht getrocknet. Die Thermosäule wies bei Aufnahme dieser Kurven nur noch etwa ⅔ ihrer

Maximalempfindlichkeit auf, da sie vier Wochen nicht ausgepumpt war. Sie dienten lediglich zum Aufsuchen der Gitternormalen und lassen eine Beurteilung der in diesem Wellenlängenbereich erreichten maximalen Ausschlagverhältnisse aus den letzten Gründen nicht zu. Diese beiden Kurven zeigen ebenfalls besonders deutlich die Wasserdampfabsorptionsstellen.

Das mit der Thermosäule verbundene Zernike-Galvanometer stand auf einer Juliusschen Aufhängung, die durch einen Pappkasten gegen Luftzug geschützt war. Nach Müller[28]) wurde an der Aufhängung eine flache, runde Blechschale (38 cm Durchmesser) angebracht, die mit Paraffinöl gefüllt war, das durch innere Reibung etwa auftretende Eigenschwingungen der Aufhängung dämpfte. Die günstigste Menge Paraffinöl (etwa 8 mm Höhe in der Schale) wurde durch Schwingungsbeobachtungen ermittelt. Die Aufhängung bewährte sich gut. Irgendwelche Schwankungen am Instrument, die von mechanischen Einflüssen herrührten, wurden nicht festgestellt. Der Skalenabstand betrug bei allen Messungen etwa 3,70 m.

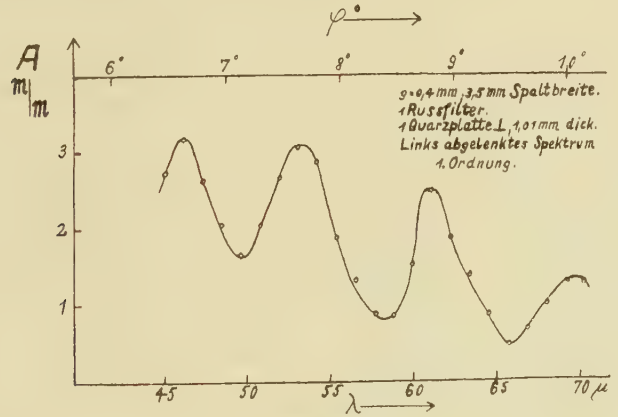

Fig. 6.

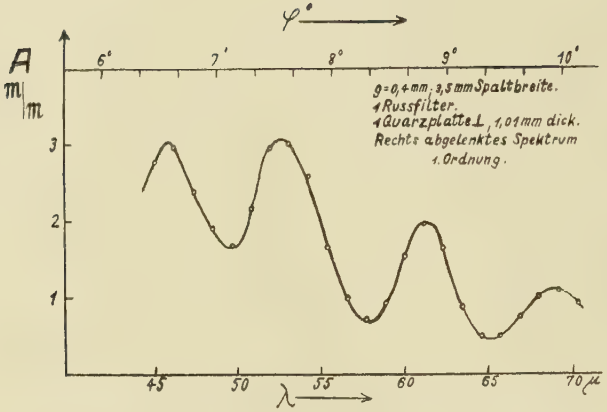

Fig. 7.

C. Die Messungen und ihre Ergebnisse.

Für die Durchführung der Messungen, bei denen vielfach mit kleinen Ausschlägen gearbeitet werden mußte, war eine gute Ruhelage unbedingt erforderlich. Die natürlichen, von der Brownschen Molekularbewegung herrührenden Schwankungen eines Zernike-Galvanometers des benutzten Typs erreichen bis zu $^1/_{20}$ mm bei 5m Skalenabstand. Sie machen sich also bei der angewandten Ablesemethode mittels Fernrohr bei einem Abstand der Skala von 3,70 m nicht bemerkbar. Während nun mechanische Störungen durch die Juliussche Aufhängung vom Galvanometer völlig fern gehalten wurden, machten sich thermische Störungen häufig recht unangenehm bemerkbar. Vor allem wurde die schon von Czerny und Cartwright[24]) gemachte Feststellung, daß Vakuumthermosäulen auf Temperaturänderungen reagieren, die mit raschen, adiabatischen Luftdruckschwankungen verbunden sind, erneut bestätigt. An einem Luftdruckvariometer konnte das Hand-in-Hand-Gehen der Druckschwankungen mit den Nullpunktsschwankungen des Galvanometers deutlich verfolgt werden. Eine befriedigende Erklärung dieses Effektes steht noch aus.

An Tagen mit starker Luftbewegung waren präzise Messungen daher nicht durchzuführen. Ferner traten nach Einbringung der Schalen mit P_2O_5 in die Trockenkästen thermische Schwankungen auf, die auf die Wärmeentwicklung bei der stattfindenden chemischen Reaktion zurückzuführen sind. In dem Kasten, unter dem sich die Thermosäule befindet, entstehen dann

Luftzirkulationen innerhalb verschieden temperierter Luftschichten, die die Säule thermisch beeinflussen. Erst zwei bis drei Tage nach dem Einbringen des Trockenmittels konnten die Messungen durchgeführt werden, was diese natürlich sehr in die Länge zog. Versuche, diesen unangenehmen Effekt abzuschwächen (z. B. durch teilweises Abdecken der Schalen mit Pappe), blieben leider ohne Erfolg. Andererseits konnte auf gutes Trocknen der Luft auf keinen Fall verzichtet werden. Da diese Erscheinung sich bei den Messungen Cartwrights und Czernys[24][29] nicht (oder wenigstens nicht in dem Ausmaße) bemerkbar machte, blieb nur die Erklärung übrig, daß die Ausbildung dieser Störungen durch die Größe des Luftvolumens unter dem Trockenkasten der Säule begünstigt wird. Da von den beiden genannten Autoren ein kleinerer Hohlspiegel in nur 50 cm Entfernung vom zweiten Spektrometerspalt benutzt wurde, war dort dieses Luftvolumen entsprechend geringer.

Trotz dieser vielfachen Störungen, mit denen man jedoch beim Arbeiten mit empfindlichen thermischen Empfängern mehr oder weniger immer zu rechnen hat, wurden auch bei den vorliegenden Messungen an günstigen Tagen, besonders während der späten Nachmittagsstunden und am Abend, oft hervorragende Ruhelagen des Instrumentes erzielt, die auch die Messung kleiner Ausschläge gestatteten. Der Brenner wurde 2—3 Stunden vor Beginn der Messungen angezündet und die Skalenbeleuchtung eingeschaltet. Nachdem der Beobachter das Zimmer betreten hatte, mußte er noch ½—1 Stunde warten, ehe die Messungen begonnen werden konnten. Als Zeitgeber diente ein elektrisches Zählwerk, das die Einstellzeit der Thermosäule (20 Sekunden) akustisch markierte. Bei jeder Einzelmessung wurde der Mittelwert aus Ausschlagstrecke und Rückkehrstrecke gebildet und somit der Einfluß einer konstanten Nullpunktswanderung kompensiert. Die zwanzigstel Millimeter wurden geschätzt, so daß sich bei mehrmaliger Wiederholung des Ausschlages eine Genauigkeit von einigen hundertstel Millimeter erreichen ließ. Es mußte bei der Messung des Reflexionsvermögens R sowohl bei Reflexion am Stahlspiegel als auch bei darauf folgender Reflexion an der KBr-Platte für einen Meßpunkt stets eine größere Anzahl von Einzelmessungen durchgeführt werden, um durch Bildung des arithmetischen Mittels die Genauigkeit zu erhöhen. Hierbei wurden nun jeweils 3—4 Einzelmessungen bei Reflexion an Stahl und nach Umschalten der Wechselvorrichtung 3—4 Einzelmessungen bei Reflexion an KBr usw. vorgenommen, um zu verhindern, daß evtl. auftretende Strahlungsschwankungen die Messungen allzusehr verfälschten. Die Quotienten der beiden Mittelwerte an KBr und Stahl ergaben dann das gesuchte Reflexionsvermögen. Bei Meßpunkten mit geringer Intensität wurden manchmal bis zu 8 mal 8 solcher Einzelmessungen durchgeführt. Das ergab bis zu 8 Werte des Reflexionsvermögens, deren Mittelwert dann als

wahrscheinlichster Wert des Reflexionsvermögens in diesem Punkt für etwa das links abgelenkte Spektrum angesehen wurde. Für jeden Meßpunkt lieferten dieselben Messungen im rechts abgelenkten Spektrum außerdem noch einen weiteren derartigen R-Wert. Das arithmetische Mittel aus beiden wahrscheinlichsten Werten im linken und rechten Gitterspektrum wurde für die Tabellen und Darstellungen benutzt. Die Möglichkeit, in zwei Spektren erster Ordnung Messungen durchführen zu können, ist zur Kontrolle der erhaltenen Werte, sowie für die genaue Wellenlängenmessung ein großer Vorteil der Drahtgitter gegenüber den anderen Gittertypen.

Bei allen Messungen betrug die Spaltbreite 3,5 mm bei 20 mm Länge. Das entspricht bei dem 0,4 mm-Gitter dem Spektralbereich von etwa 3,2 μ und bei dem 0,8 mm-Gitter von etwa 6,4 μ. Die Meßpunkte wurden in Anbetracht dieser Spaltbreite in 10′ Abstand gewählt. Innerhalb einer Spaltbreite liegen dann annähernd drei Meßpunkte. Da besonders zwischen 50 und 60 μ das Reflexionsvermögen von KBr sehr klein ist ($< 10\%$), mußte aus Intensitätsgründen auch für dieses Intervall die große Spaltbreite beibehalten werden, obwohl man hier sonst allgemein mit kleinerer Spaltbreite arbeitet.

Das Reflexionsvermögen wurde gemessen von 50 μ bis etwa 105 μ. Dieser Spektralbereich war in vier Teilbereiche mit verschiedener Vorzerlegung der Strahlung eingeteilt. Die Intensitätsverteilungskurven der Figuren 8, 9, 10 und 11 geben einen Ueberblick über die Ausschlagverhältnisse in diesen Bereichen. Die Galvanometerausschläge (in mm) sind hierbei dargestellt in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ (in μ) bzw. den Beugungswinkeln φ des Spektrometers. Die Angaben über Vorzerlegung der Strahlung, sowie über den für die Messungen benutzten Bereich sind gemacht.

1. **50—60 μ.** Vorzerlegung: Eine NaCl-Platte. (Fig. 8)

Ergebnisse: **Tabelle 1.**

λ (μ)	R %	φ °
50	< 1 (0,6)	3° 35′
52,3	3	3° 45′
54,7	6	3° 55′
57,0	8	4° 5′
59,3	11	4° 15′

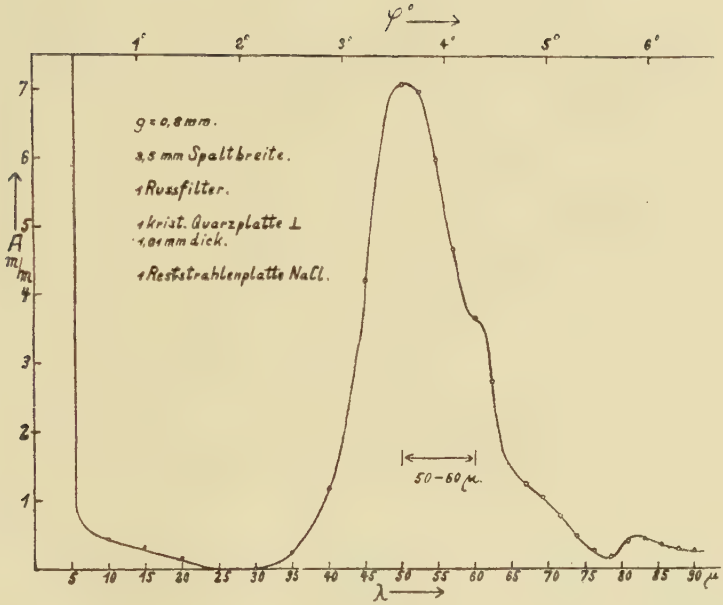

Fig. 8.

2. 60—70 μ. Vorzerlegung: Eine KCl-Platte. (Fig. 9)

Ergebnisse: **Tabelle 2.**

λ (μ)	R %	φ °
60	12,5	4° 18′
62,3	15	4° 28′
64,6	25	4° 38′
66,9	41	4° 48′
69,3	51,5	4° 58′
71,6	57,5	5° 8′

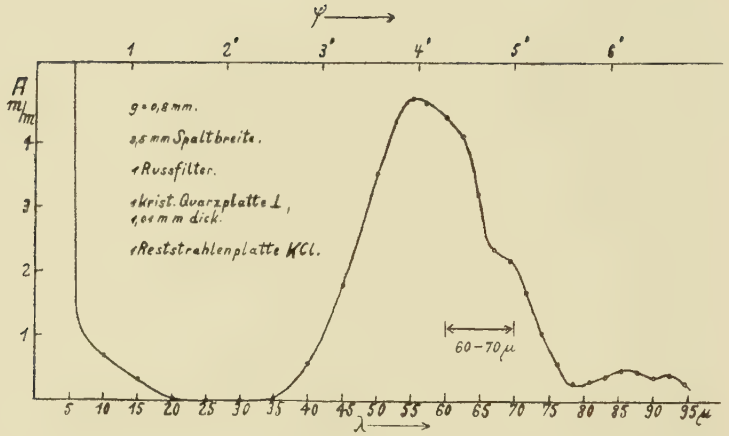

Fig. 9.

3. 70—90 μ. Vorzerlegung: Eine KBr-Platte. (Fig. 10)

Ergebnisse:

Tabelle 3.

λ (μ)	R %	φ °
71,6	58,5	5° 8′
73,9	65	5° 18′
76,2	75,5	5° 28′
78,5	74,5	5° 38′
80,9	70	5° 48′
83,2	62	5° 58′
85,5	54,5	6° 8′
87,8	50,5	6° 18′
90,0	44,5	6° 27,5′

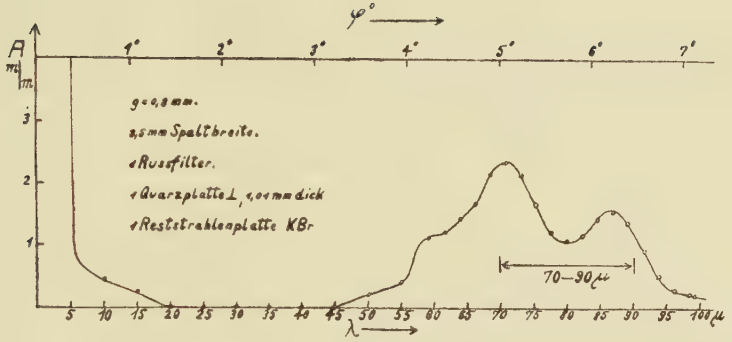

Fig. 10.

Wie schon aus der zugehörigen Intensitätsverteilungskurve hervorgeht, macht sich in diesem Spektralbereich (70—90 μ) die Quarzabsorptionsstelle bei 78 μ störend bemerkbar. Infolge der hierdurch verursachten kleinen Ausschläge wurden die Messungen erschwert. Nur durch starke Häufung der Einzelmessungen konnte eine gewisse Sicherheit der Werte erreicht werden. Da das Maximum der Reflexionskurve gerade in dem Bereich der Quarzbande liegt, wäre es wünschenswert, wenn die entsprechenden Meßpunkte nochmals mit einer dünneren Quarzplatte als Verschlußfenster der Thermosäule durchgemessen würden. (Es käme auch ein Mikroradiometer bzw. eine rationell konstruierte Luftthermosäule hierfür in Frage, da dann z. B. eine geeignete Paraffinplatte als Fenstermaterial verwendet werden könnte.)

4. 90—102 μ.

Eine für diesen Spektralbereich als Reststrahlenplatte in Betracht kommende TlCl-Platte stand nicht zur Verfügung. Es wurde daher eine weitere kristalline Quarzplatte von 2 mm Dicke, die noch auf das erste Quarzfenster der Säule (1,01 mm) aufgesetzt war, als Filter in den Strahlengang gebracht (Fig. 11).

Ergebnisse: **Tabelle 4.**

λ (μ)	R %	φ °
90,0	45,5	6° 27,5′
92,4	40	6° 38′
94,7	36	6° 48′
101,7	30	7° 18′

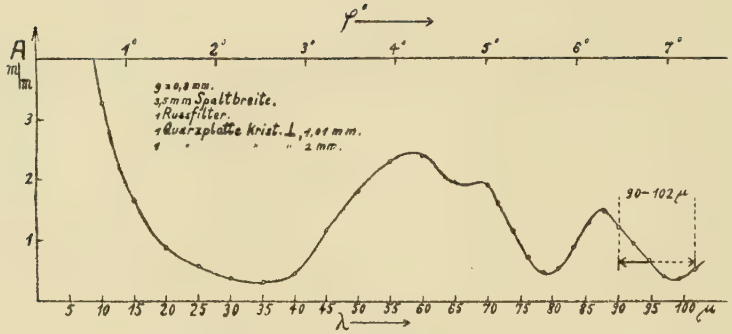

Fig. 11.

Die in diesen vier Meßbereichen erhaltenen R-Werte sind in Figur 12 als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Aus der Figur ist ersichtlich, daß eine deutliche Einsenkung in der Reflexionskurve auf der kurzwelligen Seite des Maximums auftritt, deren tiefste Stelle zwischen 60 und 65 μ liegt.

Das Nächstliegendste war nun, diesen Wellenlängenbereich (60—65 μ) noch einmal mit größerer Dispersion zu untersuchen. Hierzu wurde daher das 0,4 mm-Gitter eingebaut, das mit doppelter Dispersion arbeitet, allerdings

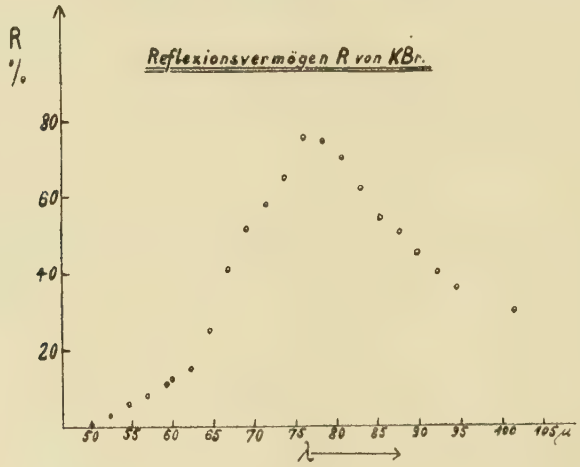

Fig. 12.

dafür nur etwa halb so große Ausschläge liefert, als das gröbere Gitter. Die Spaltbreite wurde nicht geändert. Zur Vorzerlegung diente eine KCl-Platte. Figur 13 zeigt die Intensitätsverteilungskurve.

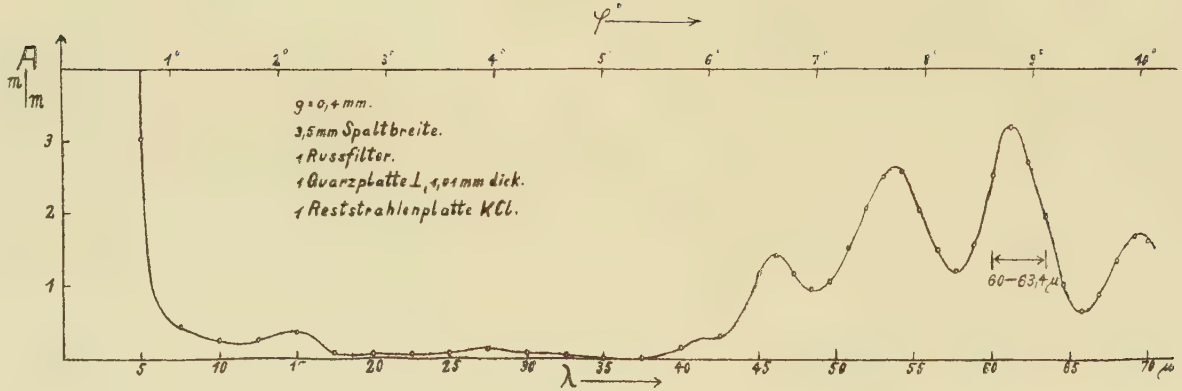
φ°
A
m/m
1°
2°
3°
4°
5°
6°
7°
8°
9°
10°
g = 0,4 mm.
3,5 mm Spaltbreite.
1 Russfilter.
1 Quarzplatte ⊥ 1,01 mm dick.
1 Reststrahlenplatte KCl.
3
2
1
60–63,4 μ
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70 μ
λ

Fig. 13

Ergebnisse:

Tabelle 5.

λ (μ)	R %	φ °
60	12	8° 37,5′
61,2	13	8° 47,5′
62,3	15	8° 57,5′
63,4	18	9° 7,5′
(69,2	50,5	9° 57,5′)

In Figur 14 ist das Reflexionsvermögen R (%) als Funktion der Wellenlänge λ (μ) nochmals aufgezeichnet, wobei auch die Werte der Tabelle 5

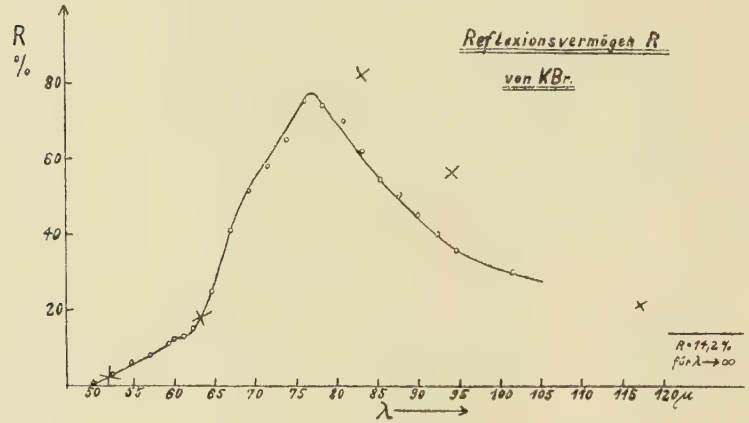

Fig. 14.

verwendet sind. Diese ordnen sich also vollkommen in den schon durch die Messungen mit dem 0,8 mm-Gitter erhaltenen Verlauf ein und ergeben keine Besonderheiten, wie vielleicht erwartet wurde. Der bei 62,3 μ erhaltene Wert R = 15 % fällt z. B. völlig zusammen mit dem durch das gröbere Gitter erhaltenen Wert der Tabelle 2. Die zur Kontrolle bei 69,2 μ (in Tabelle 5 eingeklammert) gemachte Messung fügt sich ebenfalls in den alten Kurvenzug ein.

Wie der Vergleich der Anfangs- bzw. Endwerte der verschiedenen Tabellen zeigt, ergab sich eine befriedigende Uebereinstimmung der gefundenen R-Werte beim Uebergang von einem Reststrahlenbereich zum anderen, die sich innerhalb der Fehlergrenzen hält, wie aus der weiter unten folgenden Fehlerdiskussion zu ersehen ist. Es wurde dies als ein Beweis für die

genügende spektrale Reinheit der Strahlung innerhalb der einzelnen Meßbereiche angesehen. In Tabelle 6 sind nochmals alle aus den letzten Messungen erhaltenen Werte des Reflexionsvermögens zusammengestellt. Auf Grund der Werte dieser Tabelle wurde die Kurve der Figur 14 gezeichnet. Der Kurvenzug ist an Punkten, die gemäß den folgenden Betrachtungen geringere Genauigkeit aufweisen, glättend durchgezogen.

Tabelle 6.

λ (μ)	R %	mittlerer Fehler	λ (μ)	R %	mittlerer Fehler	λ (μ)	R %	mittlerer Fehler
50,0	<1 (0,6)		63,4	18	± 1	80,9	70	± 3,5
52,3	3		64,6	25	<0,5	83,2	62	± 3
54,7	6		66,9	41	± 1	85,5	54,5	± 2
57,0	8		69,3	51,5	± 1,5	87,8	50,5	± 2
59,3	11	< 0,5	71,6	58	± 1	90,0	45	± 1,5
60,0	12,5		73,9	65	± 1	92,4	40	± 1,5
61,2	13		76,2	75,5	± 1,5	94,7	36	± 1
62,3	15		78,5	74,5	± 2	101,7	30	± 1,5

Da der Stahlspiegel (V_2A-Stahl) der Wechselvorrichtung die zu messende langwellige ultrarote Strahlung nicht hundertprozentig reflektiert, wurden die erhaltenen Werte des Reflexionsvermögens R entsprechend korrigiert. Das genaue Reflexionsvermögen des Spiegels ließ sich mittels der Hagen-Rubens schen Beziehung

$$(1 - R)^2 = 0{,}365^2 \cdot \frac{w_s}{\lambda}$$

(w_s = spezifischer Widerstand in Ohm · mm²/m, λ = Wellenlänge in μ) berechnen. Das Gesetz gilt für Wellen > ca. 5 μ. Als spezifischer Widerstand wurde der Wert $w_s = 0{,}61$ Ohm . mm²/m benutzt. Sämtliche Werte des Reflexionsvermögens der Tabellen 2, 3, 4 bzw. 6 sind bereits in diesem Sinne korrigiert. Bei den Werten der Tabellen 1 und 5 lagen die Korrektionswerte unterhalb 0,5 Einheiten des prozentigen Reflexionsvermögens und wurden daher weggelassen. (Der Kontrollwert bei 69,2 μ in Tabelle 5 ist natürlich auch korrigiert.)

Die Genauigkeit des für einen einzelnen Meßpunkt erhaltenen Wertes des Reflexionsvermögens hängt zunächst ab von dem Intensitätswert (Größe des Galvanometerausschlages), der in diesem Punkte zur Messung zur Verfügung steht. Insbesondere ist diese Genauigkeit jedoch auch bestimmt durch die Unruhe des Systems Thermosäule — Galvanometer, welche sich durch Nullpunktsschwankungen bemerkbar macht, deren äußere Ursachen zu Beginn dieses Abschnittes besprochen wurden. Unter Heranziehung der

Fülle des Beobachtungsmaterials wurde nun versucht, auf Grund der Schwankungen, die bei Wiederholung der Messungen auftraten, den Einfluß dieses „zufälligen Fehlers" abzuschätzen.

Durch Vergleich der „wahrscheinlichsten Werte" des Reflexionsvermögens R in den einzelnen Meßpunkten mit den gemessenen Einzelwerten ergaben sich hierbei die in Tabelle 6 unter der Bezeichnung „mittlerer Fehler" angegebenen Zahlen. Es handelt sich hierbei um die mittleren Fehler der „wahrscheinlichsten Werte" (Mittelwerte). Die Zahlen stellen Einheiten des prozentigen Reflexionsvermögens dar. (Beispiel: Bei der Wellenlänge 78,5 μ ist ein mittlerer Fehler von ± 2 Einheiten angegeben. D. h. das prozentige Reflexionsvermögen kann hier liegen zwischen 72,5% und 76,5%.)

Diese Fehlerangabe berücksichtigt also nur den Einfluß der „zufälligen Fehler". Die erhaltenen Ergebnisse können aber auch noch durch systematische Fehler verfälscht werden, so insbesondere durch den Einfluß der endlichen Breite der Spektrometerspalte und der ungleichen Verteilung der Strahlungsintensität im Grundspektrum. Da, wie oben schon erwähnt, die Quarzabsorptionsstelle bei 78 μ annähernd mit der Stelle maximaler Reflexion zusammenfällt, wird in den Punkten des Maximums der Einfluß dieser letzten Fehlerquelle hier besonders ins Gewicht fallen. Schätzungsweise dürfte den Messungsergebnissen in diesen Punkten des Reflexionsmaximums noch ein systematischer Fehler von maximal 5—7 Einheiten des prozentigen Reflexionsvermögens zuzuordnen sein. (Beispiel: Dem Wert des Reflexionsvermögens bei 78,5 μ wäre, abgesehen von dem zufälligen Fehler, noch ein maximales Fehlerintervall von R = 67,5% bis R = 81,5% zuzuschreiben.) In den übrigen Meßpunkten dürfte sich der systematische Fehler zwischen 1 und 3 Einheiten bewegen.

Den ungünstigen Einfluß der endlichen Spaltbreite kann man in vielen Fällen auch dadurch korrigieren, daß man das bekannte Verfahren von Paschen und Runge[31]) anwendet, wenn die Voraussetzungen für eine wirksame Anbringung dieser Spaltbreitenkorrektur zutreffen.

Im vorliegenden Falle dürfte sich jedoch eine Anwendung dieses Verfahrens kaum lohnen, zumal seine Konvergenz bei großer Spaltbreite schlecht ist, und die erhaltenen Korrektionswerte dann ungenau sind.

D. Besprechung der Ergebnisse.

Für das Reflexionsvermögen einer ebenen Platte mit den optischen Konstanten n (Brechungsindex) und k (Extinktionskoeffizient) gilt bei senkrechter Inzidenz im Gebiet der metallischen Reflexion die Formel

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad .$$

Für große Wellenlängen ist k^2 vernachlässigbar klein gegen $(n-1)^2$ und man kann mittels der Formel

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$

unter Benutzung der Maxwellschen Beziehung $n = \sqrt{\varepsilon}$ aus der bekannten Dielektrizitätskonstanten ε den Wert des Reflexionsvermögens berechnen, dem sich die R-Werte mit zunehmender Wellenlänge nähern müssen. Benutzt man für die Dielektrizitätskontante von KBr den neueren, von Kyropoulos angegebenen Wert $\varepsilon = 4{,}87$, so ergibt sich $R = 14{,}2\%$. Dieser Wert ist in Figur 14 unten rechts als Gerade eingezeichnet, der sich somit für große Wellenlängen die Reflexionskurve asymptotisch nähern muß.

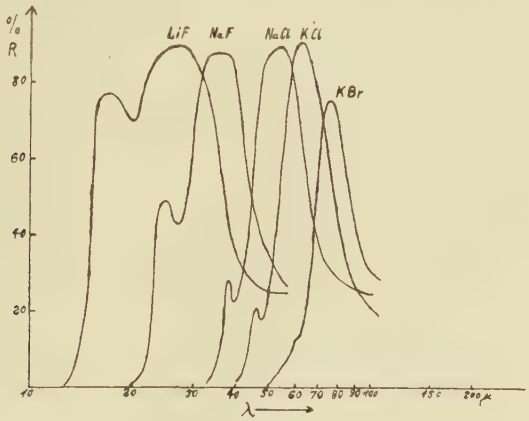

Fig. 15.

In Figur 15 sind nochmals wie in Figur 1 die bekannten Reflexionskurven von LiF, NaF, NaCl und KCl zusammengezeichnet, nur wurde jetzt auch der sich nach den Messungen der vorliegenden Arbeit ergebende Verlauf des Reflexionsvermögens von KBr hinzugenommen. Beim Vergleich der Kurven gewinnt man den Eindruck, daß es nicht ganz ausgeschlossen ist, daß sich hinter dieser Einbuchtung im Reflexionsverlauf von KBr auf der kurzwelligen Seite des Hauptmaximums ein Nebenreflexionsmaximum verbirgt, von evtl. gleicher Form, wie bei den übrigen vier Alkalihalogeniden, wenn es auch vielleicht nicht so stark ausgeprägt ist, wie dort. Daß auch bei den Messungen mit dem 0,4 mm-Gitter dieses Nebenmaximum nicht aufgelöst werden konnte, wäre auf die zu große Spaltbreite zurückzuführen. Um diese weiter verkleinern zu können, müßte vorher für größere Intensität gesorgt werden, evtl. indem man eine dünnere Quarzplatte benutzt, denn

das hier verwendete Quarzfilter läßt in diesem Bereich nur etwa 60% der Strahlung (60 μ) hindurch. Da das KBr-Nebenmaximum bei nur etwa 10% Reflexionsvermögen liegt, und die Intensität der Strahlung zwischen 60 und 70 μ an sich schon geringer ist, als etwa zwischen 30 und 40, bzw. 40 und 50 μ sind die Messungen hier eben bedeutend schwieriger als etwa bei den Nebenmaxima von NaCl und KCl. Vom Standpunkt der hier erhaltenen Ergebnisse wäre es ferner von Interesse festzustellen, ob im Absorptionsverlauf dünner KBr-Schichten an dieser Stelle auch irgendwelche Anomalien auftreten.

Die in Figur 14 durch Kreuze gekennzeichneten R-Werte sind von Rubens[18]) nach der Reststrahlenmethode gemessen und wurden in der Einleitung schon erwähnt. Während die beiden kurzwelligen Werte sich dem hier gefundenen Verlauf anpassen (der von Rubens bei 63 μ gefundene Wert von 18% fällt genau mit dem entsprechenden Wert der Tabelle 5 zusammen), sind die drei langwelligen Rubensschen Werte sämtlich nach längeren Wellen verschoben. Nur der Wert bei 117 μ ordnet sich wieder annähernd ein. Rubens gibt für die Lage des Reflexionsmaximums von KBr 83 μ an, während es nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit etwa bei 77—78 μ liegen dürfte.

Die Verschiebung der Rubensschen Punkte rührt davon her, daß die Wellenlängen der benutzten Reststrahlen mittels eines Interferometers bestimmt wurden[5]), das mit Quarzplatten ausgerüstet war, wobei Rubens annahm, daß im langwelligen Ultrarot keine scharfen Absorptionsbanden des Quarzes mehr auftreten würden. Die beiden Quarzbanden bei 38 μ und 78 μ wurden auch erst im Jahre 1929 von Czerny[30]) nachgewiesen, nachdem ihr Vorhandensein an diesen Stellen des Spektrums auf Grund der Ergebnisse des Ramaneffektes an Quarz vorhergesagt worden war. Wenn nun das Maximum der von einem bestimmten Kristall reflektierten Strahlung auch nur annähernd mit einer Quarzbande zusammenfällt (wie es bei KBr der Fall ist) wird es bei der Wellenlängenbestimmung mittels Quarzinterferometer in der Wellenlänge verschoben. Es liegt auf jeden Fall außerhalb der Quarzbande.

Auch bei der vorliegenden Arbeit sind infolge des durch die Quarzabsorption bei 78 μ hervorgerufenen Einschnittes in der Intensitätsverteilungskurve (Figur 10) die Messungen in ungünstigem Sinne beeinflußt worden, ganz abgesehen davon, daß die Galvanometerausschläge, wie schon bei der Besprechung der Messungen betont wurde, an dieser Stelle kleiner werden, und damit die Meßgenauigkeit abnimmt. Im idealen Fall müßte die Intensität im Grundspektrum unabhängig sein von der Wellenlänge. Je mehr sie sich mit der Wellenlänge ändert, umso größer müssen infolge des Einflusses der endlichen Spaltbreite die Abweichungen vom richtigen

Wert bei der Berechnung des Reflexionsvermögens sein. Auch die trotz Trocknen noch vorhandenen Reste der Wasserdampfabsorption machen sich in ähnlicher Weise bemerkbar.

Erstaunlich ist an Figur 14 vor allem der verhältnismäßig spitze Verlauf des Reflexionsmaximums von KBr, verglichen mit der Breite der Maxima der übrigen vier Substanzen in Figur 15. Dieser Unterschied ist wegen der Einfachheit des Gitteraufbaues der Alkalihalogenidkristalle besonders überraschend.

Der Versuch, für KBr unter Berücksichtigung seiner ultravioletten und ultraroten Eigenschwingungen eine Dispersionsformel aufzustellen, ist von Mentzel[12]) unternommen worden. Die Konstanten dieser Formel werden unter Benutzung der von Barnes[10]) zu 88,3 ± 0,5 μ bestimmten Eigenwellenlänge von KBr so festgelegt, daß die von Gundelach[32]) und Korth[33]) bis 28,5 μ gemessenen Werte des Brechungsindex möglichst gut wiedergegeben werden. Analog den für KCl und NaCl aufgestellten Formeln, wird auch hierbei der Anteil der ultravioletten Eigenschwingungen im Ultrarot durch ein konstantes Glied dargestellt.

Diese Dispersionsformel ließe sich nun an Hand des hier gemessenen Verlaufes des Reflexionsvermögens von KBr prüfen, bzw. verbessern, indem man etwa ein Dämpfungsglied, das die Extinktion berücksichtigt, bzw. ein weiteres Ultrarotglied mit Dämpfung hinzunimmt, in ähnlicher Weise wie es Czerny[9]) an NaCl durchgeführt hat.

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1939 bis Mai 1940 im Physikalischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Czerny, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, bin ich für fördernde Unterstützung und manchen wertvollen Rat zu großem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

[1]) Ztschr. f. Phys., **78** (1932), S. 220.
[2]) Göttinger Nachr. 1910, S. 43. Physikal. Ztschr. **11** (1910), S. 898.
[3]) M. Born, „Atomtheorie des festen Zustandes", Leipzig 1923. Berl. Ber. 1918, S. 604.
[4]) Wied. Ann., **60** (1897), S. 418.
[5]) Berl. Ber., 1910, S. 26.
[6]) Ann. d. Phys., **61** (1920), S. 547.
[7]) Proc. Roy. Soc., London (A) **105** (1924), S. 488.
[8]) Ztschr. f. Phys., **46** 1928).
[9]) Ztschr. f. Phys., **65** (1930), S. 600.
[10]) Ztschr. f. Phys. **75** (1932), S. 723.
[11]) Ztschr. f. Phys., **72** (1931), S. 447.
[12]) Ztschr. f. Phys., **88** (1934), S. 178.
[13]) Ergebn. d. ex. Naturw., **17** (1938), S. 133.
[14]) Ann. d. Phys., **29** (1937), S. 433.
[15]) Ztschr. f. Phys., **82** (1933), S. 551.
[16]) Ztschr. f. Phys., **86** (1933), S. 421.
[17]) Göttinger Nachr., math.-physik. Kl. (1932), H. 5.
[18]) Berl. Ber. 1915, S. 4.
[19]) Ztschr. f. Phys., **92** (1934), S. 153.
[20]) Ann. d. Phys., **12** (1932), S. 993.
[21]) Ergebn. d. ex. Naturw., **17** (1938), S. 70.
[22]) Ztschr. f. Phys., **90** (1934), S. 480.
[23]) Ann. d. Phys., **33** (1938), S. 335.
[24]) Ztschr. f. Phys., **85** (1933), S. 269.
[25]) Ztschr. f. Phys., **34** (1925), S. 232.
[26]) Physic. Review., **39** (1932), S. 562.
[27]) Berl. Ber., 1922, S. 434.
[28]) Ann. d. Phys., **1** (1929), S. 613.
[29]) Ztschr. f. Phys., **90** (1934), S. 457.
[30]) Ztschr. f. Phys., **53** (1929), S. 317.
[31]) Wied. Ann., **60** (1897), S. 712.
[32]) Ztschr. f. Phys. **66** (1930), S. 775.
[33]) Ztschr. f. Phys., **84** (1933), S. 677.
[34]) Berl. Ber., 1921, S. 8.
[35]) Cl. Schäfer und F. Matossi: „Das ultrarote Spektrum", Berlin 1930.

Lebenslauf.

Als Sohn des Maurerparliers Wilhelm Konrad Muth und seiner Ehefrau, der Hebamme Elise Marie Muth geb. Kohl, wurde ich am 3. Februar 1915 in Vilbel bei Frankfurt a. M. geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule in Vilbel, trat ich Ostern 1925 in die Realschule meines Heimatortes ein, die ich nach sechsjährigem Besuch Ostern 1931 mit dem Zeugnis der mittleren Reife verließ, um zur Ziehen-Oberrealschule in Frankfurt a. M.-Eschersheim überzuwechseln. Hier legte ich am 26. Februar 1934 die Reifeprüfung ab. Nach einjähriger praktischer Tätigkeit als kaufmännischer Lehrling bei der Firma Voigt & Haeffner, Frankfurt a. M., genügte ich vom 1. April 1935 bis zum 30. September 1935 meiner Arbeitsdienstpflicht und begann anschließend im Wintersemester 1935/36 an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt a. M. mit dem Studium der Physik, Mathematik und physikalischen Chemie. Seit dieser Zeit war ich ohne Unterbrechung an der Universität Frankfurt a. M. immatrikuliert.

Wilhelm Fischer, Buch- und Kunstdruckerei, Frankfurt a. M., Biebergasse 6